

PCT/JP03/14357

12.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月19日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-334883  
[ST. 10/C]: [JP2002-334883]

出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

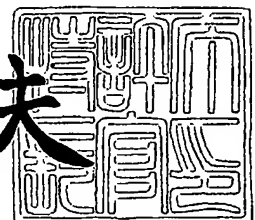
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 214-02513

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 7/50  
B01J 27/138  
C07C 17/23

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 権 恒道

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 田村 正則

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 関屋 章

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔性フッ化アルミニウム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム。

【請求項 2】  $\text{SbCl}_y\text{F}_{5-y}$  ( $y$ は0から5の数を表す。)を多孔性フッ化アルミニウムに担持し、これをフッ化水素で処理することを特徴とする請求項 1 記載の化合物の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化触媒。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化剤。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなる脱ハロゲン化剤。

【請求項 6】 一般式 (1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{X}$ は塩素、臭素または沃素を示す。)で表される化合物とフッ化水素とを請求項 3 に記載の触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は前記と同じ意味を示す。)で表されるフルオロ化合物の製造方法。

【請求項 7】 一般式 (1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は及び $\text{X}$ は前記と同じ。)で表される化合物と請求項 4 に記載のフッ素化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は前記と同じ。)で表されるフルオロ化合物の製造方法。

【請求項 8】 一般式 (3) :  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCXYR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$ は水素、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキル基を、 $\text{X}$ はフッ素または塩素を、 $\text{Y}$ はフッ素または塩素を、 $\text{R}^2$ は水素、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキル基を示す。)で表されるエーテル化合物と請求項 5 記載の脱ハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (4) :  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{R}^2$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は前記と同じ。

）で表されるエステル製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔性フッ化アルミニウム及びこのものからなるフッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素化合物は高分子材料、冷媒、洗浄剤、発泡剤、医薬、農薬等、工業的に幅広く用いられている。特に、ヒドロフルオロカーボンはフロン代替物質として、冷媒、発泡剤、洗浄剤として用いられている。また、含フッ素エステルはリチウムバッテリー用電解質の代替物としての用途が期待されている。

このような含フッ素化合物は、通常、ヒドロクロロカーボンなどの有機ハロゲン化合物をフッ化アンチモンなどのフッ素化剤やフッ素化触媒を利用することにより合成されている。

【0003】

しかし、五フッ化アンチモンは吸湿性があるために湿度の高い空気中では著しく発煙し、取り扱いが難しいという欠点がある（非特許文献1参照）。

このような問題を解決するため、五フッ化アンチモンを加熱してグラファイトに担持させることにより、取り扱いを容易にする方法が提案されている（非特許文献2参照）。

しかしながら、グラファイトは粉末状のためフロー式の反応には必ずしも適するものではなく、また、高温の反応条件下では五フッ化アンチモンが昇華して活性が低下する傾向があった。

【0004】

【非特許文献1】

McKee, D.W.; Interrante, L.V.; Markiewicz, R.S, Program- Bienn. Conf. Carbon, 14, 276-7, 1979)

【非特許文献2】

Lalancette, J. M.; Lafontaine, J. J.C.S. Chem. Comm., 1973, 815)

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、フッ素化剤、フッ素化触媒などとして高い活性を持ち、取り扱いが容易でフロー式反応に用いることができ、しかも高温でも使用可能なフッ化アンチモンを担持してなる新規な多孔性フッ化アルミニウム化合物を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明者は前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、フッ化アンチモンを多孔性フッ化アルミニウムに担持させることにより、活性が高く、取り扱いが容易で高温でも使用できるフッ素化剤ないしは触媒となり、これを用いてヒドロフルオロカーボンなどのフルオロ化合物及びエステルが製造できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1)  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。) を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム。

(2)  $\text{SbCl}_y\text{F}_{5-y}$  ( $y$ は0から5の数を表す。) を多孔性フッ化アルミニウムに担持し、これをフッ化水素で処理することを特徴とする上記(1)に記載の多孔性フッ化アルミニウムの製造方法。

(3) 上記(1)に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化触媒。

(4) 上記(1)に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなるフッ素化剤。

(5) 上記(1)に記載の多孔性フッ化アルミニウムからなる脱ハロゲン化剤。

(6) 一般式(1) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{X}$ は塩素、臭素または沃素を示す。) で表される化合物とフッ化水素をと上記(3)に記載の触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(2) :  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は前記と同じ意味を表す。) で表されるフルオロ化合物の製造方法。

(7) 一般式 (1) :  $R^1R^2R^3CX$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は及び $X$ は前記と同じ。) で表される化合物と上記 (4) に記載のフッ素化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (2) :  $R^1R^2R^3CF$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は前記と同じ。) で表されるフルオロ化合物の製造方法。

(8) 一般式 (3) :  $R^1CH_2OCXYR^2$  (式中、 $R^1$ は水素、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキル基を、 $X$ はフッ素または塩素を、 $Y$ はフッ素または塩素を、 $R^2$ は水素、またはハロゲンで置換されていてよいアルキル基を示す。) で表されるエーテル化合物と上記 (5) に記載の脱ハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式 (4) :  $R^1CH_2O(CO)R^2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記と同じ。) で表されるエステルの製造方法。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の  $SbCl_xF_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。) を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム (以下、フッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムともいう) は、たとえば、五塩化アンチモンを多孔性フッ化アルミニウムに担持させ、次いでフッ化水素を用いて処理をすることにより製造される。

原料として用いるフッ化アルミニウムは、従来公知のものがすべて使用できるが、必ずしも純粋なフッ化物である必要はなく、部分的に酸素が入ったものでもよく、他の金属塩との混合物でもよい。

#### 【0008】

本発明で好ましく使用される多孔性フッ化アルミニウムは、粒子径が0.1mmから10mm、好ましくは0.2mmから5mmであり、の表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ から $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径が $5\text{ \AA}$ から $300\text{ \AA}$ 、好ましくは $10\text{ \AA}$ から $200\text{ \AA}$ であり、細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ から $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ から $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ のものである。

#### 【0009】

$SbCl_yF_{5-y}$  ( $y$ は0から5の数を表す。) を多孔性フッ化アルミニウムに担持させる方法としては、このものをフッ化アルミニウムに滴下する方法、あるいは五塩化アンチモンの溶液をフッ化アルミニウムに滴下または混合した後に溶媒を

減圧または加熱して除去する方法、などが挙げられるが、操作の容易さから前者が望ましい。なお、 $\text{SbCl}_y\text{F}_{5-y}$  ( $y$  は 0 から 5 の数を表す。) としては五塩化アンチモンを用いることが好ましい。

#### 【0010】

フッ素化水素の処理は、前記ハロゲン化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムにフッ素水素を接触させればよく、その方法に特に制限はない。例えば、五塩化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムにフッ化水素ガスを所定温度で接触させる方法や、五塩化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムに所定量のフッ化水素酸を添加し、溶媒を蒸発除去する方法などがあげられる。これらの中でも、無水のフッ化アンチモン担持塩を効率よく得ることができる観点から、前者の方法が望ましい。また、この場合において、窒素ガスやアルゴンガスなどの希釈ガスで希釈したフッ化水素を用いることもできる。

#### 【0011】

フッ化水素処理の温度は、 $10^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $100^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  で行われる。フッ化水素の量に特に制限はない。このフッ化水素処理によって五塩化アンチモンがフッ素化されるが、必ずしも全ての塩素がフッ素に置換されなくても、フッ素化反応等に用いることができる。すなわち、 $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$  は 0 から 5 の数を表す。) が多孔性フッ化アルミニウムに担持されたものであれば、フッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤などとして機能を発現する。

#### 【0012】

本発明の  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$  は 0 から 5 の数を表す。) を担持してなる多孔性フッ化アルミニウムは、原料である多孔性フッ化アルミニウムの細孔内部に  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$  は 0 から 5 の数を表す。) が担持された構造を有するものであり、その担持構造は、たとえば、その表面積、細孔容積の測定、X線光電子分光、X線回折などの機器分析によって確認されている。

#### 【0013】

また、 $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$  は 0 から 5 の数を表す。) の原料多孔性フッ化アルミニウムに対する担持量は、通常、 $1 \sim 80$  重量%、好ましくは、 $10 \sim 60$  重量%、より好ましくは、 $20 \sim 50$  重量%である。

## 【0014】

本発明に係る、 $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。)を担持してなる多孔性フッ化アルミニウムは、フッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤などとして有用なものである。以下、これらの代表的な応用例について説明する。

## 【0015】

## [フッ素化触媒]

本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、一般式(1):  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CX}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $\text{X}$ は塩素、臭素または沃素を示す。)で表される化合物をフッ化水素によりフッ素化して、一般式(2):  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CF}$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は前記と同じ。)で表されるフルオロ化合物を製造するための触媒として好適に使用できる。

## 【0016】

前記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン、1-クロロ-1, 2-ジフルオロエタン、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2-フルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、などが挙げられる。

## 【0017】

また、反応系中で前記一般式(1)で表される化合物が生成する場合でも、同様に前記一般式(2)で表される化合物を得ることができる。例えば、塩素などハロゲンが置換された不飽和化合物は、反応系中のフッ化水素と容易に反応して前記一般式(1)で表される化合物が生成するため、このような不飽和化合物を出発物質として用いても前記一般式(2)で表される化合物を得ることができる。

## 【0018】

このような不飽和化合物の具体例としては、クロロエチレン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 1-ジクロロ-2, 2-ジフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、などが挙げられる。

## 【0019】

さらに、前記一般式(1)で表される化合物のうち、分子中に複数のハロゲン(ただしフッ素を除く)を持つ化合物は、本反応によりそのうち一つのハロゲンがフッ素に置換されるが、その生成した化合物も前記式(1)で表される化合物に該当するため、さらなるフッ素化反応によりポリフルオロ化合物を得ることができる。

## 【0020】

これらの触媒フッ素化反応に使用されるフッ化水素は前記一般式(1)で表される化合物に対して過剰量で使用するのが有利である。例えば、前記一般式(1)で表される化合物1モルに対して1モル以上、好ましくは3モルから10モルのフッ化水素となるようにすればよい。また、この場合において、窒素ガスやアルゴンガスなどの希釈ガスで希釈したフッ化水素を用いることもできる。触媒としてのフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムの使用量は特に制限はない。フッ素化の反応温度は100℃から400℃、好ましくは250℃から350℃である。反応の形式としては、バッチ式、フロー式のどちらでも行うことができる。特に、本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、ペレット状のフッ化アルミニウム担体を用いることができ、しかも400℃近い高温においてもその活性が落ちないため、フロー式反応において特に有用である。

## 【0021】

## [フッ素化剤]

本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、前記一般式(1):  $R^1R^2R^3CX$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル基で置換されていてよいアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞ

れ結合して環を形成してもよい。Xは塩素、臭素または沃素を示す。) で表される化合物をフッ素化して、前記一般式 (2) :  $R^1R^2R^3CF$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は前記と同じ。) で表されるフルオロ化合物を製造するためのフッ素化剤としても好適に使用できる。

### 【0022】

フッ素化剤としてのフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、前記一般式 (1) で表される化合物に対して過剰量で使用するのがよい。例えば、前記一般式 (1) で表される化合物 1 モルに対してフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムの含有するフッ素が 2 モル以上、好ましくは 2 モルから 50 モルとなるようにすればよい。

フッ素化反応の方式としては、前記一般式 (1) で表される化合物とフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムが接触すれば特に方式は問わない。また、溶媒を用いてもよく、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。フッ素化反応の温度としては、10℃から400℃、好ましくは50℃から350℃である。

### 【0023】

#### [脱ハロゲン化剤]

さらに、本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、一般式 (3) :  $R^1CH_2OCXYR^2$  (式中、 $R^1$ は水素、またはハロゲンが置換していてもよいアルキル基を表し、Xはフッ素または塩素を表し、Yはフッ素または塩素を表し、 $R^2$ は水素、またはハロゲンが置換していてもよい炭素数1から2のアルキル基を表す。) で表されるエーテル化合物から一般式 (4) :  $R^1CH_2O(CO)R^2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記と同じ。) で表されるエステルを製造するための脱ハロゲン化剤としても好適に使用できる。

### 【0024】

前記一般式 (3) で表される化合物の具体例としては、1, 1-ジフルオロ-1-メトキシエタン、1, 1-ジフルオロ-1-エトキシエタン、1, 1, 2-トリフルオロ-1-メトキシエタン、1, 1, 2-トリフルオロ-1-エトキシエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン、1, 1, 2,

2-テトラフルオロ-1-エトキシエタン、1-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-メトキシエタン、1-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-エトキシエタン、などが挙げられる。

#### 【0025】

脱ハロゲン化剤としてのフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、前記一般式(3)で表される化合物に対して過剰量で使用するのがよい。フッ化アンチモンの担持割合によるが、例えば、前記一般式(5)で表される化合物1ミリモルに対してフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムが0.1g以上、好ましくは1gから10gとなるようにすればよい。

#### 【0026】

反応の方式としては、前記一般式(3)で表される化合物とフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムが接触すれば特に方式は問わない。バッチ式であれば両者を混合し、所定の温度で反応を行うことができる。また、溶媒として脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。フロー式であれば、所定温度で前記一般式(3)で表される化合物をフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムに流通させればよい。また、この場合において、前記一般式(3)で表される化合物を窒素ガスやアルゴンガスなどの希釈ガスで希釈して用いることもできる。反応の温度としては、100℃から300℃、好ましくは150℃から250℃である。

#### 【0027】

##### 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の例によって限定されるものではない。

#### 【0028】

##### 実施例1 フッ化アンチモン担持多孔性フッ化アルミニウムの調製

多孔性フッ化アルミニウムは文献(Tetrahedron, 57, 4111 (2002))の方法により調製した。得られた多孔性フッ化アルミニウム(表面積 $92\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.35\text{ m}^3/\text{g}$ )を、300℃で10時間以上加熱することにより乾燥した。この乾燥した多孔性フッ化アルミニウムに、窒素雰囲気下、五塩化アンチモンを徐々

に滴下することにより、五塩化アンチモンを担持した。この滴下量を変えることにより、アンチモン塩の担持量を変えることができた。

#### 【0029】

この五塩化アンチモンを担持した多孔性フッ化アルミニウムをインコネル製の反応管（内径12mm、長さ300mm）に入れ、窒素気流（200ml/min）中、100℃で10時間乾燥し、引き続き窒素（N<sub>2</sub>）で希釈した無水フッ酸（HF）を、N<sub>2</sub>/HF=100/100（ml/min）100℃で2時間、次いでN<sub>2</sub>/HF=100/200（ml/min）200℃で2時間、次いでHFのみ200ml/minを200℃で3時間流し、さらにN<sub>2</sub>のみ200ml/minを200℃で10時間流して残存するHFを除去してフッ化アンチモン担持多孔性フッ化アルミニウム（以下Sb-F/PAFと略記する）を得た。得られたSb-F/PAFはプラスチック容器だけでなく、ガラス容器にも保存できる。

#### 【0030】

この方法で、多孔性フッ化アルミニウム40gに対して五塩化アンチモン14g、55gを用い、アンチモン担持量の異なる2種類のSb-F/PAFを調製した。以下、それぞれSb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)とする。得られたSb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)について表面積と細孔容積を測定したところSb-F/PAF(A)は表面積72m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.31m<sup>3</sup>/g、Sb-F/PAF(B)は表面積53m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.20m<sup>3</sup>/gであり、いずれも多孔性を保持していることが確認された。また、フッ化アンチモンの担持量が多いほど表面積と細孔容積が減少しており、これはアンチモン塩が細孔内に存在して細孔を埋めていることを示している。

#### 【0031】

また、Sb-F/PAF(A)についてXPS分析（C1sを標準とする）を行い、元素存在比C1s:13.3、F1s:66.4、Al2p:15.7、Cl2p:0.1、Sb3d5/2:4.5を得た。これより、アンチモン塩が担持されていることが確認された。

さらにPAF、Sb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)のX線回折を測定した。これをそれぞれ下記図1の(a)、(b)、(c)に示す。これより、Sb-F/PAF(B)では一部異なる結晶相が現れているものの、Sb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)ともにPAFと同じ回折線が現れていることから、いずれもPAFの多孔性の構造を維持していることが確認された。

## 【0032】

実施例2 ジクロロメタン( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )からHFC-32( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )の合成

実施例1で調製したSb-F/PAF(B) 10 ml (8 g) をインコネル製の反応管 (内径12 mm、長さ300 mm) に入れ、窒素 ( $\text{N}_2$ ) で希釈した無水フッ酸 (HF) を、 $\text{N}_2/\text{HF}=100/100$  (ml/min)  $200^\circ\text{C}$  で2時間、次いでHFのみを200 ml/minを $200^\circ\text{C}$  で2時間、さらに $300^\circ\text{C}$  で2時間流し、Sb-F/PAFを活性化させた。次に、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を85 ml/min、HFを250 ml/minを一方の入り口から流して反応させた。反応温度を $300^\circ\text{C}$  から $350^\circ\text{C}$  まで徐々に ( $10^\circ\text{C}/\text{h}$ ) 昇温し、もう一方の出口から流出する生成物の混合ガスを水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、モレキュラーシーブ4Aで乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより分析した。分析結果を図2に示す。

## 【0033】

実施例3 1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ )からHFC-143a( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ )の合成

実施例1で調製したSb-F/PAF(B) 1 g をステンレススチール製反応容器に入れ、 $-196^\circ\text{C}$  冷却下、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  2 mmol を導入する。これを $200^\circ\text{C}$  に昇温し、2時間その温度を保った。生成物をトラップツートラップ法で蒸留し、 $\text{CH}_3\text{CF}_3$  2 mmol (100%) を得た。

## 【0034】

実施例4 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン( $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ )からHFC-143a( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ )の合成

原料として $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ を用いる以外は実施例3と同様に反応を行い、 $\text{CH}_3\text{CF}_3$  1.6 mmol (82%) を得た。

## 【0035】

実施例5 1-クロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-メトキシエタン( $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ )からメチルクロロジフルオロアセテート( $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{CF}_2\text{Cl}$ )の合成

原料として $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ を用いる以外は実施例3と同様に反応を行い、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\text{CF}_2\text{Cl}$  1.34 mmol (67%) を得た。

## 【0036】

## 【発明の効果】

本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、取り扱いが容易でフロー式反応に用いることができ、しかも高温でも使用可能であり、高収率でヒドロフルオロカーボン等のフルオロ化合物やエステルなどを製造することができる。

したがって、本発明のフッ化アンチモン担持フッ化アルミニウムは、フッ素化触媒、フッ素化剤、脱ハロゲン化剤などとして極めて有用なものである。

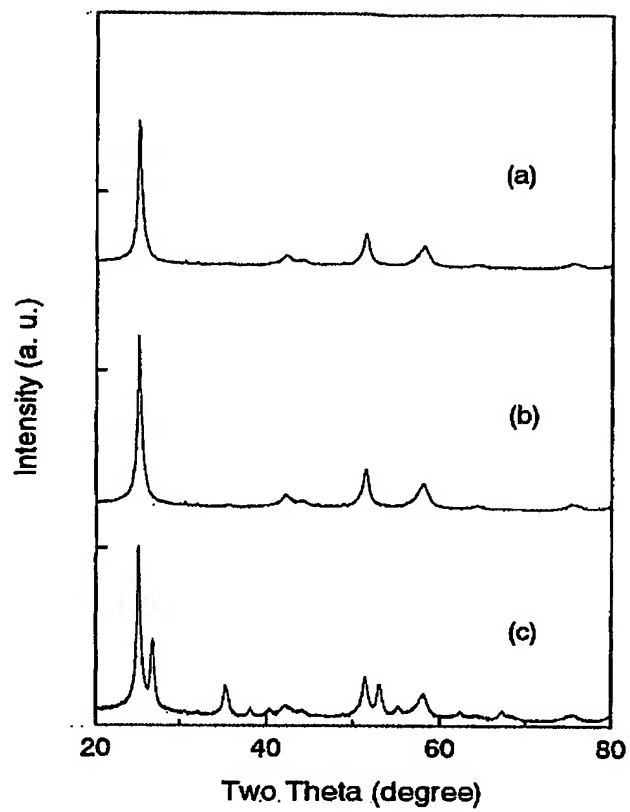
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 PAF、Sb-F/PAF(A)、Sb-F/PAF(B)のX線回折図

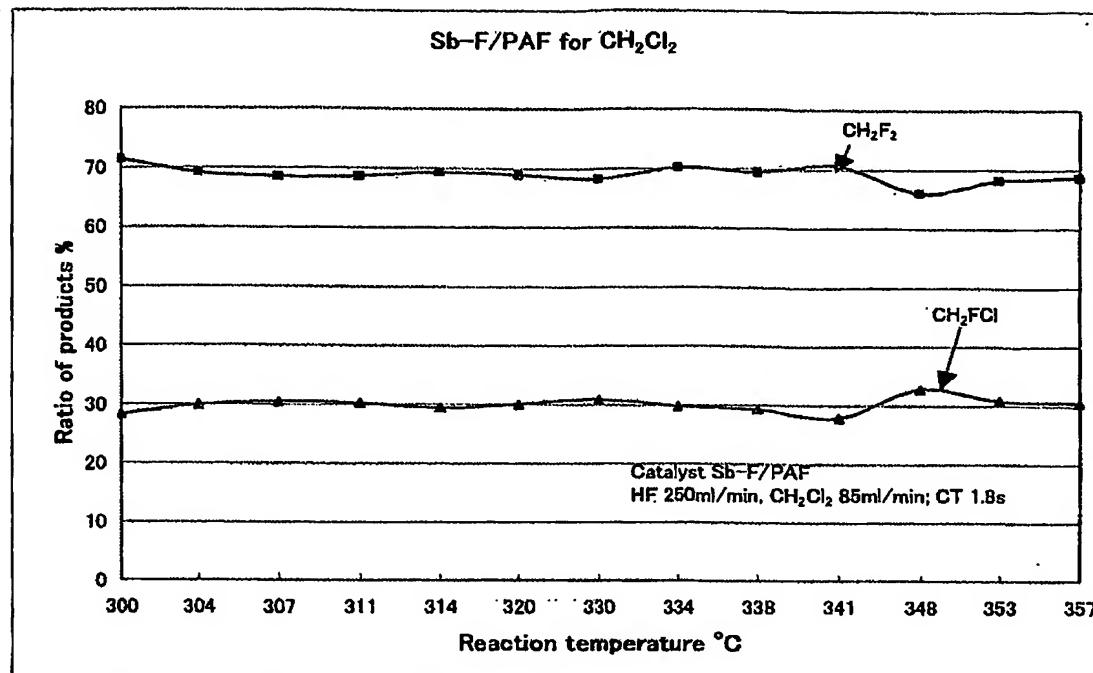
【図2】 実施例2で得られるフルオロ化合物のガスクロマトグラフィーによる分析図

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フッ素化剤、フッ素化触媒などとして高い活性を持ち、取り扱いが容易でフロー式反応に用いることができ、しかも高温でも使用可能なフッ化アンチモンを担持してなる新規な多孔性フッ化アルミニウム化合物を提供する。

【解決手段】  $\text{SbCl}_x\text{F}_{5-x}$  ( $x$ は0から5の数を表す。) を担持してなる多孔性フッ化アルミニウム。 $\text{SbCl}_5$ などを多孔性フッ化アルミニウムに担持し、これをフッ化水素で処理する。

【選択図】 なし

認定 : 付加情報

特許出願の番号	特願 2002-334883
受付番号	50201744342
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年11月20日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 4 8 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2 0 0 1 年 4 月 2 日  
新規登録

住 所  
氏 名

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1  
独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**